

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
18 janvier 2001 (18.01.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/04418 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷:
D21H 21/16, 27/00, 19/32, 19/20

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/BE00/00083

(22) Date de dépôt international: 12 juillet 2000 (12.07.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
9900477 12 juillet 1999 (12.07.1999) BE

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): MAC-
TAC EUROPE S.A. [BE/BE]; Boulevard Kennedy,
B-7060 Soignies (BE).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): STOCQ,
Robert [BE/BE]; Rue de Valenciennes 69, B-7320
Bernissart (BE). WAEGEMANS, Laure [BE/BE]; Av-
enue de Jette 376 B7, B-1090 Bruxelles (BE).

(74) Mandataires: SCHMITZ, Yvon etc.; Gevers & Vander
Haeghen, Rue de Livourne 7, B-1060 Bruxelles (BE).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AT
(modèle d'utilité), AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ,
CA, CH, CN, CR, CU, CZ, CZ (modèle d'utilité), DE, DE
(modèle d'utilité), DK, DK (modèle d'utilité), DM, DZ,
EE, EE (modèle d'utilité), ES, FI, FI (modèle d'utilité),
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KR (modèle d'utilité), KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SK (modèle
d'utilité), SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: CELLULOSIC SUPPORT TREATMENT

(54) Titre: TRAITEMENT DE SUPPORTS CELLULOSIQUES

(57) Abstract: The invention concerns a method for treating a cellulosic support to reduce the penetration of anti-adhesive agent into the support and/or to diminish its sensitivity to water. Said method consists in contacting the cellulosic support with an aqueous emulsion based on a grafted functionalised polyorganosiloxane, wherein said emulsion further contains an acrylic-type polymeric material, said polymeric material advantageously containing a styrene fraction.

(57) Abrégé: Procédé de traitement d'un support cellulosique permettant de réduire la pénétration d'agent antiadhérent dans le support et/ou de diminuer la sensibilité à l'eau de celui-ci, comprenant la mise en contact du support cellulosique avec une émulsion aqueuse à base d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé, dans lequel ladite émulsion contient de plus une matière polymérique du type acrylique, ladite matière polymérique contenant avantageusement une fraction styrénique.

WO 01/04418 A1

5

10

Traitement de supports cellulosiques

La présente invention est relative à un procédé de traitement de supports cellulosiques permettant de réduire la pénétration d'agents antiadhérents dans les supports et/ou de diminuer leur sensibilité à l'eau, par la mise en contact de ces supports cellulosiques avec des émulsions aqueuses à base de polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé, ainsi qu'à l'utilisation desdites émulsions aqueuses comme revêtement antiadhérent et/ou hydrofugeant sur des supports cellulosiques, dans la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression.

20

Les produits autocollants ou adhésifs sensibles à la pression comprennent d'une manière générale une matière frontale constituée d'un papier ou d'un film polymère tel qu'en PVC, PE, PP, PET, cette partie du produit étant généralement imprimée, et servant d'étiquette qui sera par la suite collée sur l'article à identifier. Le collage de l'étiquette s'effectue sur l'article par simple pression d'une couche d'adhésif sensible à la pression appliquée au dos de l'étiquette. La protection de la couche d'adhésif ou collante de l'étiquette autoadhésive, au moment où cette dernière est appliquée sur le produit concerné, est assurée par un papier ou film polymère de protection sur lequel a été appliquée une fine couche de silicone, habituellement sous la forme d'un dépôt de 1 à 2 g/m². La couche de silicone qui est mise en contact avec la couche adhésive permet l'enlèvement aisé du papier ou film protecteur au moment de l'utilisation de l'étiquette autocollante. La force qu'il faudra exercer pour séparer les deux constituants est appelée la force d'antiadhérence. Cette

30

force doit être contrôlée pour la plupart des applications d'étiquettes recourant à des poses automatiques et doit demeurer stable au cours du temps.

5 Une grande partie des complexes autoadhésifs est disponible sous la forme de bobines et utilise comme film ou papier protecteur un papier du type "glassine" de 60-65 g/m². Il s'agit d'un papier fabriqué à partir d'une pâte de bisulfite fortement raffinée. Le raffinage poussé permet un enchevêtrement important des fibres et contribue à "fermer" le papier. Pour réduire encore la pénétration de la silicone qui
10 sera ultérieurement déposée sur la surface du papier glassine, une solution de carboxyméthylcellulose (alcool polyvinylique) (CMC/PVA) est appliquée sur les deux faces du papier à la presse encolleuse de la machine à papier. Le papier est ensuite calandré hors machine. Cette dernière opération parachève la "fermeture" du papier et confère à ce
15 dernier une certaine transparence. Cette transparence est nécessaire lorsque l'on recourt à des cellules photoélectriques pour assurer le contrôle automatique du positionnement ou de l'avancement de la bande de papier sur différentes machines, telles que machines d'impression, machines de pose.

20 D'autres papiers protecteurs sont utilisés dans le domaine des produits autoadhésifs et notamment des papiers couchés au kaolin. Le couchage minéral permet un bon maintien en surface de la silicone déposée (ce qui n'est pas le cas pour un papier du type "glassine") mais ne présente pas l'avantage de la transparence de la glassine. Le papier
25 protecteur du type couché au kaolin sera donc dans la plupart des cas utilisé sous forme de feuilles dans des applications à caractère plus manuel.

30 Toutefois, le papier glassine standard enduit de carboxyméthylcellulose/alcool polyvinylique présente certains inconvénients parmi lesquels :

- une quantité importante de silicone doit être déposée sur sa surface pour assurer la force d'antiadhérence désirée vis-à-vis d'une couche adhésive donnée. En effet, une étude préliminaire du profil de pénétration d'une silicone au travers d'un papier réalisée en analysant la

tranche du papier à l'aide d'un microscope électronique à balayage couplé à un analyseur d'énergies dispersives RX a permis d'établir qu'environ 60% de la silicone appliquée sur un papier glassine se trouvent dans la masse du papier (profondeur de pénétration jusqu'à 11 microns) et donc
5 seuls les 40% restants sont utiles pour assurer la valeur d'antiadhérence désirée.

- l'enduit standard CMC/PVA provoque dans certaines conditions (hydrométriques, abrasives) du poussierage sur machine.

- très mauvaise stabilité dimensionnelle. En fait, de par son
10 caractère très raffiné et fortement calandré, le papier glassine varie dimensionnellement de façon très importante avec les variations hygrométriques de l'ambiance dans laquelle il est déplacé et développe donc un tuilage très important lorsqu'il se trouve complexé sous forme de produit autoadhésif avec un produit frontal présentant en général une
15 meilleure stabilité dimensionnelle à l'humidité. Les éléments frontaux protecteurs forment en fait une espèce de "bilame" qui réagit différemment aux variations d'humidité. En fait, le tuilage est souvent rédhibitoire pour la bonne utilisation du produit collant, par exemple lors de son passage dans des photocopieuses, imprimantes laser, jet d'encre.
20 De plus, si une glassine standard reçoit directement de l'eau sur sa surface, elle développe instantanément un tuilage tel que la feuille de papier s'enroulera sur elle-même.

Compte tenu des inconvénients précités, il est par conséquent difficilement concevable d'utiliser ce type de support cellulosique
25 pour le siliconnage en base aqueuse si les machines d'enduction de silicone ne sont pas parfaitement adaptées à ce type de siliconnage, tel qu'une tension de bande insuffisante, fours thermiques à profil plat et à insufflation d'air chaud, non du type à flottation.

On notera également que l'abrégié XP-002136528
30 (correspondant à la demande de brevet JP 06 248244A) se différencie totalement de l'objet de la présente invention en ce qu'il est relatif à la préparation d'un papier de libération du type Kraft présiliconé, ne présentant pas de propriétés optiques particulières, et ne concerne donc pas le traitement d'un support cellulosique du type glassine, non

présiliconé. De plus, le modificateur de viscosité ajouté à l'émulsion utilisée à cet effet joue uniquement le rôle d'épaississant.

Un des buts de la présente invention consiste, par conséquent, à remédier aux inconvénients précités et à prévoir un
5 procédé de traitement d'un support cellulosique, et notamment d'un papier du type glassine permettant de réduire la pénétration de l'agent ou des agents antiadhérents dans le support et/ou de diminuer sa sensibilité à l'eau, en mettant en contact le support cellulosique avec une émulsion aqueuse à base d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé.

10 A cet effet, suivant la présente invention, l'émulsion aqueuse à base d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé contient de plus une matière polymérique du type acrylique.

Avantageusement, la matière polymérique du type acrylique provient d'un monomère acrylique choisi dans le groupe comprenant
15 l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, le méthacrylamide, l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de propyle, l'acrylate et le méthacrylate de butyle, l'acrylate et le méthacrylate d'hexyle, l'acrylate et le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate et le méthacrylate de benzyle,
20 l'acrylate et le méthacrylate d'isopropyle, l'acrylate et le méthacrylate d'octyle, l'alpha-chloroacrylate de méthyle, l'alpha-éthoxyacrylate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate et le méthacrylate de phényle, l'alpha-chloroacrylonitrile, le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-dibenzylacrylamide, les acrylates et méthacrylates d'hydroxy éthyle et
25 les mélanges d'au moins deux de ces monomères acryliques.

Suivant une forme de réalisation avantageuse de l'invention, la matière polymérique du type acrylique contient une fraction styrénique et est un copolymère acrylostyrénique.

Suivant un mode de réalisation avantageux de l'invention, le
30 copolymère acrylostyrénique est choisi dans le groupe comprenant les copolymères d'acide acrylique ou méthacrylique et de styrène, les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate de butyle et de styrène et les copolymères d'acrylate ou de méthacrylate de méthyle, d'acrylonitrile ou

de méthacrylonitrile, de styrène et d'acrylate ou de méthacrylate de 2-éthylhexyle.

5 L'invention concerne également l'émulsion aqueuse de polyorganosiloxane et de matière polymérique acrylique précitée, comme revêtement antiadhérent et/ou hydrofugeant sur un support cellulosique, notamment du papier glassine, dans la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression.

10 D'autres détails et particularités de l'invention ressortiront de la description donnée ci-après à titre d'exemple non limitatif de quelques formes de réalisation particulières de l'invention.

Comme on l'a déjà signalé précédemment, on traite le support cellulosique en lui appliquant sur une face ou sur les deux faces une couche d'émulsion aqueuse à base d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé et d'une matière polymérique du type acrylique. On entend en fait par l'expression "matière polymérique du type acrylique" 15 toute matière polymère ou copolymère contenant de l'acrylique. On utilisera pour cela les matières polymériques obtenues en polymérisant un monomère acrylique et plus particulièrement l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, le méthacrylamide, l'acrylate ou le méthacrylate de méthyle, l'acrylate ou le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate 20 ou le méthacrylate de propyle, l'acrylate ou le méthacrylate de butyle, l'acrylate ou le méthacrylate d'hexyle, l'acrylate ou le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate ou le méthacrylate de benzyle, l'acrylate ou le méthacrylate d'isopropyle, l'acrylate ou le méthacrylate d'octyle, l'alpha-chloroacrylate de méthyle, l'alpha-éthoxyacrylate d'éthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate ou le méthacrylate de phényle, l'alpha-chloroacrylonitrile, le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-dibenzyl- 25 acrylamide, les acrylates et méthacrylates d'hydroxy éthyle et de butyle et les mélanges d'au moins deux de ces monomères acryliques. La matière polymérique du type acrylique contiendra avantageusement également 30 une fraction styrénique. On entend par l'expression "fraction styrénique" tout monomère contenant du styrène copolymérisable avec la fraction acrylique pour obtenir un copolymère acrylostyrénique. A cet égard, conviennent particulièrement bien comme monomère styrénique, le

styrene, l'alpha-méthylstyrene, le méthylstyrene, le 2,4-diméthylstyrene, l'éthylstyrene, l'isopropylstyrene, le butylstyrene, le phénylstyrene, le cyclohexylstyrene, le benzylstyrene, le chlorostyrene, le 2,5-dichlorostyrene, le bromostyrene, le cyanostyrene, le nitrostyrene, le N,N-diméthylaminostyrene, l'acétoxystyrene, le phénoxystyrene et les mélanges d'au moins deux de ces monomères styréniques. Des copolymères acrylostyréniques convenant particulièrement bien sont les copolymères d'acide (méth)acrylique et de styrene, les copolymères de méth(acrylate) de butyle et de styrene et les copolymères de méth(acrylate) de méthyle, de méth(acrylonitrile), de styrene et de méth(acrylate) de 2-éthylhexyle, les expressions "(méth)acrylique, méth(acrylate) et méth(acrylonitrile) couvrant à la fois les matières acryliques et méthacryliques.

Pour ce qui est du composant polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé de l'émulsion aqueuse, on se rapportera plus particulièrement à la demande de brevet EP-0 731 137 qui décrit d'une manière détaillée la formulation et la préparation de cette famille de produits. Comme on le notera, ces polyorganosiloxanes (POS) fonctionnalisés greffés sont en fait constitués de motifs copolymères greffés provenant d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable par voie radicalaire et d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé contenant des motifs semblables ou différents de la formule suivante :



dans laquelle les différents symboles R, X, Y et a, b et c sont plus particulièrement définis aux pages 2 et 3 de la demande de brevet EP- 0 731 137.

Suivant la présente invention, les quantités pondérales en matière polymérique du type acrylique et en polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé de l'émulsion aqueuse varient respectivement entre 5 et 20%, préférentiellement de 15 à 20%, et entre 10 et 20%, préférentiellement de l'ordre de 15%. Pour ce qui est des quantités respectives de monomère éthyléniquement insaturé et de polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé celles-ci correspondent aux rapports pondéraux spécifiés

dans la demande de brevet EP0 731 737 et sont de 98-50/2-50, et préférentiellement de 95-75/5-25. L'émulsion aqueuse est en fait obtenue par un simple mélange des deux polymères sous forme d'émulsion aqueuse. A cet égard, les tailles des particules des émulsions utilisées dans le

5 mélange sont extrêmement importantes. Elles vont d'une taille de particule moyenne de 0,3 à 1,0 μm et avantageusement de 0,6 μm pour le polyorganosiloxane fonctionnalisé et de 0,05 à 0,3 μm , avantageusement de 0,15 μm pour la matière polymérique acrylique. En fait, cette différence

10 de taille très marquée permet de mieux remplir les espaces libres lors de l'étalement de l'émulsion aqueuse sur le support cellulosique, les petites particules venant combler l'espace créé par les grosses particules. Cette configuration favorise la formation d'un film homogène et fermé à la surface du support cellulosique lors du séchage de l'émulsion après

15 enduction et permet par conséquent la diminution dans le papier de la pénétration de la silicone qui sera déposée ultérieurement ainsi que l'absorption d'eau par la cellulose du côté de l'enduit ainsi appliqué. Cet avantage est particulièrement mis en évidence par les Figures 2 et 3 annexées, qui donnent le profil d'absorption d'eau et de silicone à 25°C de

20 deux papiers enduits et d'un de référence non enduit, qui montrent que la barrière à l'eau et dans une moindre mesure à la silicone est surtout conférée par le copolymère d'acrylate de butyle et de styrène qui a été ajouté au polyorganosiloxane. On notera également à cet égard que l'émulsion de copolymère acrylique est sélectionné pour son pH compatible avec celui du POS fonctionnalisé greffé. La Figure 4 est un

25 graphique montrant la détermination de la perméabilité à la vapeur d'eau par thermogravimétrie de différents papiers, à savoir d'un papier calandré classique avec un enduit de CMC/PVA (A), d'un papier de base avant que la couche formant barrière ne soit appliquée (B), d'un papier de base avec une couche barrière à base d'une solution de PSO fonctionnalisé greffé et

30 de copolymère d'acrylate de butyle/styrène de l'invention (C) et d'un papier de base avec une couche barrière à base d'une solution de l'invention et une couche de silicone (D).

La méthode thermogravimétrique utilisée consiste à déposer au sein d'un creuset en verre une quantité déterminée d'eau et à recouvrir

ce creuset à l'aide du papier dont on veut évaluer la perméabilité. La surface de contact entre la vapeur d'eau et le papier étant toujours identique (aire égale) pour tous les échantillons étudiés, on réalise le relevé de la perte de poids en fonction du temps à une température de consigne constante (60°C). On constate d'après les quatre courbes du graphique que le papier avec la couche barrière de copolymère d'acrylate de butyle/styrène de l'invention ralentit de manière plus efficace la transmission de la vapeur d'eau par rapport aux autres papiers et notamment au papier enduit d'une couche barrière CMC/PVA conventionnelle. Les perméabilités des différents papiers ont été calculées en utilisant la formule suivante :

$$P = \frac{\Delta W \cdot e}{A \cdot P_{VAP} \cdot t \cdot MM}$$

où P = perméabilité ($\text{mole m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$)
 ΔW = perte de poids
 e = épaisseur
 A = aire de la surface de contact
 P_{VAP} = pression de vapeur de l'eau à 60°C
 t = temps de mise en contact
 MM = masse molaire de l'eau.

	ΔW mg	e μm	A m^2	P_{VAP} PA	t (s)	MM (g/mole)		P
Papier calandré classique, avec CMC/PVA (A)	8,5408	62	$28,27 \cdot 10^{-6}$	19915,7	3600	18	P_1	$1,4514\text{E-}11$
Papier de base, sans enduit (B)	11,2329	58	$28,27 \cdot 10^{-6}$	19915,7	3600	18	P_2	$1,7858\text{E-}11$
Papier + POS fonctionnalisé greffé + copolymère acrylate de butyle/styrène (= invention) (C)	6,4666	60	$28,27 \cdot 10^{-6}$	19915,7	3600	18	P_3	$1,0635\text{E-}11$
Papier + invention + silicone (D)	4,8383	61	$28,27 \cdot 10^{-6}$	19915,7	3600	18	P_4	$8,0896\text{E-}12$

$$1/P = \phi_1/P_1 + \phi_2/P_2$$

où ϕ est la fraction volumique de la couche barrière n

5

$$1/P_3 = (58/60)/P_2 + (2/60)/P_{\text{invention}}$$

$$\Leftrightarrow P_{\text{invention}} = (30(1/P_3 - 0,97/P_2))^{-1}$$

$$\Leftrightarrow P_{\text{invention}} = 8,3989\text{E-}13 \text{ moles m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

10

$$1/P_4 = (58/61)/P_2 + (2/61)/P_{\text{invention}} + (1/61)/P_{\text{invention+silicone}}$$

$$\Leftrightarrow P_{\text{invention+silicone}} = ((61(1/P_4 - (58/61)/P_2 - (2/61)/P_{\text{invention}}))^{-1}$$

$$\Leftrightarrow P_{\text{invention+silicone}} = 5,2358\text{E-}13 \text{ moles m}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$$

15

On notera également que la température de transition vitreuse du copolymère d'acrylate de butyle et de styrène utilisé en combinaison avec le POS est de 20° plus élevée que celle du polymère polyorganosiloxanique fonctionnalisé greffé utilisé seul.

20

T_g : acrylate de butyle/styrène + POS : 38°C

T_g : polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé : 18,5°C.

25

Cette différence de température de transition vitreuse est également extrêmement avantageuse dans le sens où elle apporte au mélange de l'invention un caractère nettement moins collant à l'enduit sec déposé à la surface du papier que lors de l'utilisation du POS seul. Cette propriété est très importante au niveau des bobines de papier car elle permet d'éviter le collage des spires de papier sous l'effet de la tension de bobinage et surtout au niveau du calandrage du papier fraîchement enduit sur la machine à papier. En effet, le papier enduit est ensuite calandré sur une supercalandre hors machine sous forte pression et à haute température et il est impératif d'éviter tout collage du papier dans la calandre sous peine de casser le papier en occasionnant ainsi une perte de temps, un nettoyage drastique et une perte d'argent importante. Le graphique de la Figure 5 montre à cet égard l'évolution de la température

30

de transition vitreuse d'une couche de polymère polyorganosiloxanique en fonction du pourcentage de copolymère d'acrylate de butyle/styrène ajouté, la T_g du mélange étant calculée par la loi de Fox.

5 Comme dans le cas des enduits classiques sur support
cellulosique, l'émulsion aqueuse de polyorganosiloxane fonctionnalisé
greffé et de matière polymérique acrylique peut contenir un ou plusieurs
additifs du type épaississants, agents antimousse et/ou cires. C'est ainsi
10 que dans le cas d'une application à la presse encolleuse, on ajoutera un
épaississant dans le but d'obtenir une viscosité similaire à celle d'un
traitement de surface classique de papier glassine, à savoir de la
CMC/PVA. L'ajout d'une cire peut s'avérer nécessaire si la fabrication du
papier enduit de la couche barrière est suivie d'une opération de
15 calandrage hors machine. Compte tenu des conditions d'enduction telles
que la température, les forces de cisaillement, les turbulences, l'utilisation
d'un antimousse peut également s'avérer utile. On citera plus
particulièrement à cet effet comme épaississant une dispersion aqueuse
de polyacrylate d'ammonium et comme antimousse un éther
alkylpolyalcoxylique modifié en milieu paraffinique. La quantité pondérale
20 totale du ou des additifs de l'émulsion suivant l'invention est généralement
de l'ordre de 0,3 à 1,5%.

Les quelques exemples suivants servent à mieux illustrer
l'invention mais ne constituent en aucun cas une limitation à celle-ci.

Exemple 1Enduction sur presse encolleuse doseuse d'une glassineFormulation

	<u>% d'extrait sec</u>	<u>Partie humide</u>
Polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé (Silcolease 700 [®] de Rhône Poulenc)	40	69,1
Copolymère de méthacrylate de méthyle/acrylonitrile/styrène/acrylate de 2-éthylhexyle (Primal HG 44 E [®] de Rhom & Haas)	41	13,8
Réticulant au carbonate de zirconium (Bacote 20 [®] de MEL Chemicals)	20	4,2
Eau désionisée		12,9
Antimousse : éther alkylpolyalcoxylique en milieu paraffinique (Foamaster TPE 714 [®] de Henkel)		10 ⁻²

- 5 - extrait sec : 34 %
- viscosité : 50 mPa.s à 40°C.

Mode opératoire

- 10 Dans un réacteur en Inox de 7 m³ de volume, et porté à 50°C, on verse sous agitation (agitateur à pales multiples; 150 tours/min), 4837 kg du polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé. On ajoute ensuite respectivement 966 kg du copolymère acrylique, 294 kg de Bacote 20 et 903 kg d'eau désionisée. On y ajoute ensuite 700g d'antimousse. Le réacteur alimente en continu la presse encolleuse doseuse ainsi qu'un réservoir de retour qui reçoit les surplus d'enduction (retour de presse encolleuse) pour permettre d'en garder le niveau constant. Une pompe permet aussi d'alimenter la presse doseuse à partir du réservoir.
- 15

Résultats

Dépôt sec : $(2,5 \pm 0,5)$ g/m² sur la surface à siliconer

Porosité scan avant calandrage

hors machine : <30 cm³/s.m² (méthode ISO 5636/1)

5 Porosité scan après calandrage

hors machine : 0 cm³/s.m² (méthode ISO 5636/1)

Ce papier présente les avantages suivants :

- 10 a) L'ensemble des caractéristiques d'une glassine conventionnelle est conservé (voir Tableau 1).

Tableau I

Caractéristiques	Méthodes et unités		Glassine conventionnelle	Glassine de l'invention
Grammage	ISO 536	g/m ²	62	62,5
Epaisseur	ISO 534	μ	53	55,3
Transparence	DIN 53147			
	Elrepho 2000	%	min 45%	45-48%
Résistance à la traction	ISO 1924/1	N/15 mm		
- sens machine			>73	84,8
- sens transversal			>37	41,5
Résistance à la déchirure	ISO 1974	g		
- sens machine	Appareil		min 34 g	41,4
- sens transversal	Elmendorf		min 34 g	47
Satinage BEKK	ISO 5627	s	min 850	937

- 15 b) En comparant deux échantillons enduits avec la même quantité de silicone sans solvant (Rhodorsil® de la société Rhône-Poulenc), la pénétration de la silicone au sein du papier traité suivant l'invention est fortement réduite par rapport à celle au sein de la glassine standard.

- 20 En effet, on remarque que dans une glassine conventionnelle, la silicone pénètre dans la masse du papier jusqu'à une

profondeur de 11 microns, tandis que pour la glassine traitée suivant l'invention, la pénétration est arrêtée à 3 microns. La différence de pénétration dans ces deux profils correspond à un gain substantiel de la quantité de silicone à la surface du nouveau papier (voir Figure 1 des
5 dessins annexés).

c) De l'avantage décrit en b) découle le fait que l'on peut réduire fortement le dépôt de silicone lors de la fabrication de complexes adhésifs sensibles à la pression tout en maintenant une force d'anti-
10 adhérence faible et stable au cours du temps.

Conditions d'enduction pour la fabrication d'antiadhésifs sensibles à la pression (PSA)

- 15 - siliconnage sur machine d'enduction pilote Rotomec à différents dépôts,
- dépôt d'une émulsion adhésive acrylique de type acrylate de 2-éthylhexyle à 20 g/m² sur machine industrielle BMB en reverse gravure,
- 20 - valeurs de force d'antiadhérence basse vitesse (méthode FINAT n° 3),
- valeurs de force d'antiadhérence haute vitesse (méthode FINAT n° 4),
- évolution dans le temps des valeurs d'antiadhérence 1 jour et 1 mois après enduction.

25

Tableau II

Valeurs d'antiadhérence FTM3 (N/25 mm)

Dépôt de silicone g/m ²	Glassine standard		Glassine traitée suivant l'invention	
	1 jour	1 mois	1 jour	1 mois
0,3	0,35	0,26	0,20	0,20
0,5	0,14	0,18	0,12	0,12
0,6	0,125	0,15	0,09	0,09
0,8	0,10	0,09	0,09	0,07
0,9	0,09	0,08	-	--
1,3	0,08	0,075	-	

Tableau III

Valeurs d'antiadhérence FTM4 (N/25 mm)

Dépôt de silicone g/m ²	Glassine standard		Glassine traitée suivant l'invention	
	1 jour	1 mois	1 jour	1 mois
0,5	0,29	0,36	0,29	0,31
0,6	0,27	0,33	0,23	0,23
0,8	0,24	0,25	0,20	0,21
0,9	0,23	0,23	0,16	0,16
1,3	0,12	0,14	-	

Dans le cadre de ce premier essai, on démontre que la consommation de silicone peut être déjà diminuée de 33% (0,23N/25mm pour 0,6 g/m² avec la glassine de l'invention contre 0,9 g/m² avec la standard).

d) La tenue à l'eau de la nouvelle glassine de l'invention est fortement améliorée.

Cobb à l'eau 60 secondes (méthode AFNOR Q03.018)

glassine conventionnelle : 25 g/m²

glassine de l'invention : 2,0 g/m²

5 Cette caractéristique confère au papier une meilleure aptitude au siliconnage en émulsion. De plus, lorsque 10 ml d'eau sont appliqués à l'aide d'une barre de Meyer sur la surface des deux glassines, la glassine standard montre un tuilage extrêmement important par rapport à la glassine de l'invention.

Exemple 2

Gravure directe à 3 rouleaux d'une glassine

Formulation

	% d'extrait <u>sec</u>	Partie <u>humide</u>
Polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé (Silcolease 700 [®] de Rhône Poulenc)	40	81,8
Copolymère de méthacrylate de méthyle/acrylonitrile/styrène/acrylate de 2-éthylhexyle (Primal HG 44 E [®] de Rhom & Haas)	41	16,34
Cire de calandrage (Permanol PAD 96 1002 [®] de Dick Peters BV)	30	1,80
Antimousse : éther alkylpolyalcoxylique en milieu paraffinique (Foamaster TPE 714 [®] de Henkel)		0,06

- 10 - extrait sec : 40%
- viscosité : coupe DIN à 23°C : 19 s.

Cette formulation obtenue suivant le mode opératoire de l'Exemple 1 est appliquée sur un papier et calandré hors machine.

15

Résultats

Dépôt sec : $(2,5 \pm 0,5)$ g/m² sur la surface à siliconer
Porosité scan : 0 cm³/s.m² (méthode ISO 5636/1)

20

Ce papier présente les avantages suivants :

a) L'ensemble des caractéristiques d'une glassine conventionnelle est conservé (voir Tableau IV).

Tableau IV

Caractéristiques	Méthodes et unités		Glassine conventionnelle	Glassine de l'invention
Grammage	ISO 536	g/m ²	62	60
Epaisseur	ISO 534	μ	53	52
Transparence	DIN 53147			
	Elrepho 2000	%	min 44%	51,24
Résistance à la traction	ISO 1924/1	N/15 mm		
- sens machine			>73	76
- sens transversal			>37	44
Résistance à la déchirure	ISO 1974	g		
- sens machine	Appareil		min 34 g	44
- sens transversal	Elmendorf		min 34 g	50
Satinage BEKK	ISO 5627	s	min 850	718

5 b) De la même façon que pour l'Exemple 1, on obtient une pénétration de la silicone fortement réduite au sein du papier suivant l'invention. Cette observation s'applique également aux autres types de silicones, à savoir silicone aqueuse, silicone base solvant, silicone réticulable par U.V. ou faisceau d'électrons.

10

c) De l'avantage décrit en b) découle le fait que l'on peut réduire également tout comme dans l'Exemple 1 fortement le dépôt de silicone lors de la fabrication de complexes adhésifs sensibles à la pression tout en maintenant une force d'antiadhérence faible et stable au cours du temps.

15

Conditions d'enduction pour la fabrication d'antiadhésifs sensibles à la pression (PSA)

- siliconnage sur machine d'enduction pilote Rotomec à différents dépôts,

20

- dépôt d'une émulsion adhésive acrylique de type acrylate de 2-éthylhexyle à 20 g/m² sur machine industrielle BMB en reverse gravure,

5 - valeurs de force d'antiadhérence basse vitesse (méthode FINAT n° 3),

- valeurs de force d'antiadhérence haute vitesse (méthode FINAT n° 4),

- évolution dans le temps des valeurs d'antiadhérence 1 jour et 1 mois après enduction.

10

Tableau V

Valeurs d'antiadhérence FTM3 (N/25 mm)

Dépôt de silicone g/m ²	Glassine standard		Glassine traitée suivant l'invention	
	1 jour	1 mois	1 jour	1 mois
0,3	0,35	0,26	0,12	0,13
0,5	0,14	0,18	0,07	0,08
0,6	0,125	0,15	0,07	0,07
0,8	0,10	0,09	0,07	0,06
0,9	0,09	0,08	0,07	0,06
1,3	0,08	0,075	0,065	0,06

Tableau VI

Valeurs d'antiadhérence FTM4 (N/25 mm)

15

Dépôt de silicone g/m ²	Glassine standard		Glassine traitée suivant l'invention	
	1 jour	1 mois	1 jour	1 mois
0,3	0,57	0,78	0,27	0,31
0,5	0,29	0,36	0,18	0,16
0,6	0,27	0,33	0,16	0,17
0,8	0,24	0,25	0,14	0,14
0,9	0,23	0,23	0,13	0,13
1,3	0,12	0,14	0,12	0,12

Dans les conditions industrielles, pour obtenir une valeur de force d'antiadhérence stable de 0,07 N/25 mm sur une glassine standard, on doit déposer de l'ordre de 1,3 g/m² de silicone. Grâce au papier de la présente invention, le dépôt de silicone peut être ramené à 0,5 g/m² soit

5 une économie nette de plus de 60% en consommation de silicone.

d) Tenue à l'eau.

Cobb à l'eau 60 secondes (méthode AFNOR Q03.018)

glassine conventionnelle : 25 g/m²

10 glassine de l'exemple : 2,4 g/m²

e) Un autre avantage de la présente invention est l'aspect plus brillant de la silicone lorsque cette dernière est déposée sur la nouvelle couche barrière (voir Tableau VII). En effet, lors de la production de complexes autoadhésifs, la brillance de la silicone est reportée sur la

15 couche adhésive, ce qui lui apporte des performances plus élevées.

Tableau VII

		Glassine conventionnelle + 1g/m ² de silicone base aqueuse	Glassine de l'invention + 1 g/m ² de silicone base aqueuse
Brillance, % (Méthode DIN 67.530, appareil Dr LANGE, tête de mesure réflectométrique)			
	20°	4	15
	60°	25	58
	85°	46	75

20 Exemple 3

Transformation par enduction sur gravure directe à 3 rouleaux d'un papier frontal du type écriture en papier pour siliconnage

Sur un papier écriture, non couché de 80 g/m², on applique la couche barrière de la présente invention, conformément au mode

25 opératoire de l'Exemple 2.

Formulation

	<u>% d'extrait sec</u>	<u>Partie humide</u>
Polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé (Silcolease 700 [®] de Rhône Poulenc)	40	82
Copolymère d'acrylate de butyle/styrène (Primal EP 4030 [®] de Rohm & Haas)	50	18

- extrait sec : 42%
- viscosité : coupe DIN à 23°C : 15 s.

5

Résultats

Dépôt sec : 5 g/m² sur une face

Ce papier présente les avantages suivants :

10 la porosité scan est fortement réduite par la barrière

- avant enduction : 220 cm³:s.m²
- après enduction : 0 cm³/s.m²

15 de cette propriété découle la siliconnabilité du papier en silicone sans solvant (Rhodorsil 11367[®] de Rhône-Poulenc).

Conditions d'enduction pour la fabrication de complexes PSA

- siliconnage sur machine d'enduction industrielle BMB,
- dépôt d'une émulsion adhésive acrylique de type acrylate
- 20 de butyle à 20 g/m² sur machine industrielle BMB en reverse gravure,
- valeurs de force d'antiadhérence basse vitesse (méthode FTM 3),
- évolution dans le temps des valeurs d'antiadhérence 1 jour et 1 mois après enduction.

Tableau VII

		Papier non enduit	Papier enduit
- Dépôt de silicone		2 g/m ²	0,8 g/m ²
- Test de Shirlastain		non conforme	parfait
- Force d'antiadhérence			
(FTM)3	1 jour	1,35 N/25 mm	0,19 N/25 mm
	1 mois	déchirure	0,21 N/25 mm

Example 4

Glassine enduite sur les deux faces

5 On enduit l'autre face du papier de l'Exemple 2 à l'aide d'une barre de Meyer.

Formulation

	<u>% d'extrait sec</u>	<u>Partie humide</u>
Polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé (Silcolease 700 [®] de Rhône Poulenc)	40	82
Copolymère de méthacrylate de méthyle/acrylonitrile/styrène/acrylate de 2-éthylhexyle (Primal HG 44 E [®] de Rhom & Haas)	41	18

10 - extrait sec : 40%
 - viscosité : coupe DIN à 25°C : 15 s.
 - séchage : étuve ventilée 3 minutes à 120°C.

Résultats

15	a)	Dépôt sec	:	2,5 g/m ² sur une face
	b)	Stabilité dimensionnelle ¹ :		
		glassine conventionnelle	:	sens machine : 82 μ
			:	sens transversal : 189 μ
		glassine de l'invention	:	sens machine : 24 μ
20			:	sens transversal : 46 μ

¹ Mesure de l'expansion d'un papier de 10 cm de longueur préalablement desséché et soumis à une atmosphère saturée en eau. La mesure de l'expansion s'effectue après 1 minute.

On peut constater que la glassine de l'invention réagit quatre fois moins vite que la glassine conventionnelle aux échanges hygrométriques.

c) Un autre avantage de la présente invention est l'insolubilité dans l'eau de la barrière. Dans des conditions de transformations humides, on ne constatera pas de poussierage, dû à la solubilisation du PVA des glassines conventionnelles.

d) Couleur :

		Avec la présence de la barrière	Sans la présence de la barrière
Coordonnées trichromatiques DIN 5033/2; Elrepho 2000			
D 65 10°C	x	0,3710	0,3691
	y	0,3859	0,3840
	Y	73-32	73-87

On remarquera donc que la présence de la barrière n'affecte pas la couleur du papier.

Compte tenu de ce qui précède, on notera non seulement que la substitution à un support cellulosique et notamment à une glassine standard d'un enduit conventionnel du type CMC/PVA par l'enduit à base d'un mélange de polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé et d'une matière polymérique acrylique de l'invention permet de conserver toutes les bonnes propriétés du papier standard et en particulier :

- la transparence,
- la polymérisation sans inhibition de tout système de silicone (base solvant, sans solvant, émulsion) ou réticulable par rayonnement U.V. ou faisceau d'électrons,
- le bon accrochage de la silicone polymérisée à la surface du papier,
- des valeurs d'antiadhérence stable au cours du temps,

- outre le papier glassine, tout autre papier tel que papier écriture, papier couché peut être utilisé;

et que cette substitution permet également :

5 - de réduire de façon substantielle (de l'ordre de 60%) la quantité de silicone consommée,

- de déposer sans problème de tuilage de la silicone en base aqueuse,

10 - d'augmenter considérablement la stabilité dimensionnelle du papier d'un point de vue hygrométrique, en particulier si l'application de la couche barrière s'effectue sur les deux faces du papier en réduisant d'un facteur de 4 la cinétique d'échange d'humidité du papier avec l'ambiance.

15 Il doit être entendu que la présente invention n'est en aucune façon limitée aux formes de réalisation ci-dessus et que bien des modifications peuvent y être apportées sans sortie du cadre du présent brevet.

REVEN DICATIONS

1.- Procédé de traitement d'un support cellulosique permettant de réduire la pénétration d'agent antiadhérent dans le support et/ou
5 de diminuer la sensibilité à l'eau de celui-ci, comprenant la mise en contact du support cellulosique avec une émulsion aqueuse à base d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé, caractérisé en ce que ladite émulsion contient de plus une matière polymérique du type acrylique.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que
10 la matière polymérique du type acrylique provient d'un monomère acrylique choisi dans le groupe comprenant l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acrylamide, le méthacrylamide, l'acrylate et le méthacrylate de méthyle, l'acrylate et le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de propyle, l'acrylate et le méthacrylate de butyle,
15 l'acrylate et le méthacrylate d'hexyle, l'acrylate et le méthacrylate de cyclohexyle, l'acrylate et le méthacrylate de benzyle, l'acrylate et le méthacrylate d'isopropyle, l'acrylate et le méthacrylate d'octyle, l'alpha-chloroacrylate de méthyle, l'alpha-éthoxyacrylate d'éthyle, l'acrylate et le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate et le méthacrylate de phényle,
20 l'alpha-chloroacrylonitrile, le N,N-diméthylacrylamide, le N,N-dibenzylacrylamide, les acrylates et méthacrylates d'hydroxyéthyle et t-butyle et les mélanges d'au moins deux de ces monomères acryliques.

3.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que la matière polymérique du type acrylique contient
25 une fraction styrénique.

4.- Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que la matière polymérique acrylique contenant une fraction styrénique est un copolymère acrylostyrénique.

5.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que
30 la fraction styrénique copolymérisable provient d'un monomère styrénique choisi dans le groupe comprenant le styrène, l'alpha-méthylstyrène, le méthylstyrène, le 2,4-diméthylstyrène, l'éthylstyrène, l'isopropylstyrène, le butylstyrène, le phénylstyrène, le cyclohexylstyrène, le benzylstyrène, le chlorostyrène, le 2,5-dichlorostyrène, le bromostyrène, le cyanostyrène, le

nitrostyrène, le N,N-diméthylaminostyrène, l'acétoxystyrène et le phénoxy-styrène.

5 6.- Procédé suivant l'une ou l'autre des revendications 4 et 5, caractérisé en ce que le copolymère acrylostyrénique est choisi dans le groupe comprenant les copolymères d'acide (méth)acrylique et de styrène, les copolymères de méth(acrylate) de butyle et de styrène et les copolymères de méth(acrylate) de méthyle, de méth(acrylonitrile), de styrène et de méth(acrylate) de 2-éthylhexyle.

10 7.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé est constitué de motifs de copolymères greffés provenant d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé polymérisable radicalairement et d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé.

15 8.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la quantité pondérale en matière polymérique du type acrylique de l'émulsion aqueuse varie entre 5 et 20%.

9.- Procédé suivant la revendication 8, caractérisé en ce que la quantité pondérale de matière polymérique acrylique est de 15 à 20%.

20 10.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que la quantité pondérale de polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé de l'émulsion aqueuse varie entre 10 et 20%.

11.- Procédé suivant la revendication 10, caractérisé en ce que la quantité pondérale de polyorganosiloxane est de l'ordre de 15%.

25 12.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 7 à 11, caractérisé en ce que les quantités respectives de monomère éthyléniquement insaturé et de polyorganosiloxane fonctionnalisé correspondent à des rapports pondéraux de 98-50/2-50, et de préférence de 95-75/5-25.

30 13.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé en ce que l'émulsion aqueuse précitée contient de plus un ou plusieurs additifs choisis dans le groupe comprenant les épaississants, les agents antimousse et les cires.

14.- Procédé suivant la revendication 13, caractérisé en ce qu'on utilise comme épaississant une dispersion aqueuse de polyacrylate

d'ammonium et comme antimousse un éther alkylpolyalcoxylique modifié en milieu paraffinique.

5 15.- Procédé suivant l'une et l'autre des revendications 13 et 14, caractérisé en ce que la quantité pondérale totale du ou des additifs de l'émulsion est de 0,3 à 1,5%.

16.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé en ce que le polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé est utilisé sous la forme d'une émulsion ayant une taille de particule moyenne allant de 0,3 à 1,0 μm .

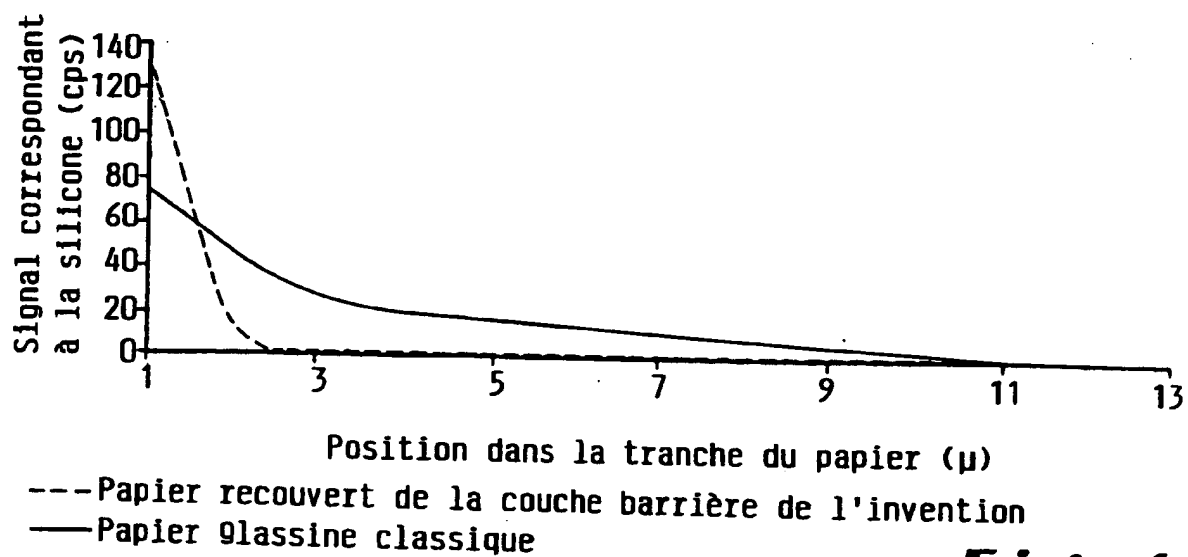
10 17.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que la matière polymérique acrylique est utilisée sous la forme d'une émulsion ayant une taille de particule moyenne de 0,05 à 0,3 μm .

15 18.- Procédé suivant la revendication 17, caractérisé en ce que les tailles de particule moyennes des émulsions aqueuses de polyorganosiloxane et matière polymérique acrylique sont respectivement de l'ordre de 0,6 et 0,15 μm .

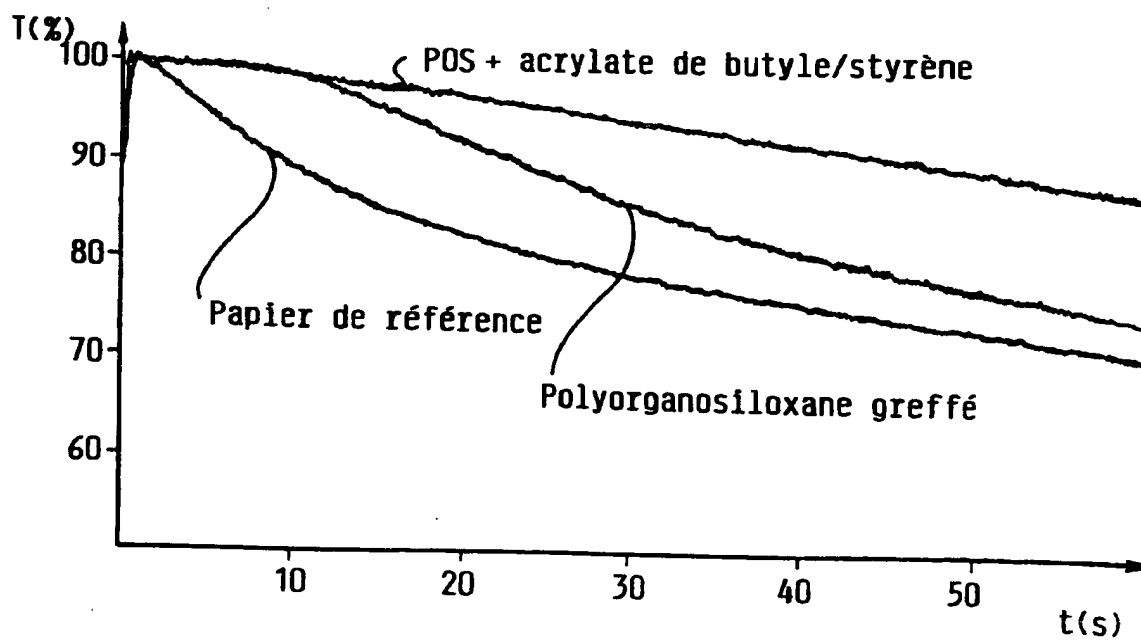
20 19.- Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le support cellulosique est un papier du type glassine, un papier écriture ou un papier couché.

25 20.- Utilisation d'une émulsion aqueuse à base d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé et d'une matière polymérique du type acrylique telle que définie suivant l'une quelconque des revendications 1 à 19, comme revêtement antiadhérent et/ou hydrofugeant sur un support cellulosique, notamment du papier glassine, dans la fabrication d'adhésifs sensibles à la pression.

Profil de pénétration de la silicone du papier

**Fig. 1**

Profil d'absorption d'eau de trois papiers dont 2 enduits

**Fig. 2**

Profil d'absorption de silicone de trois papiers dont 2 enduits

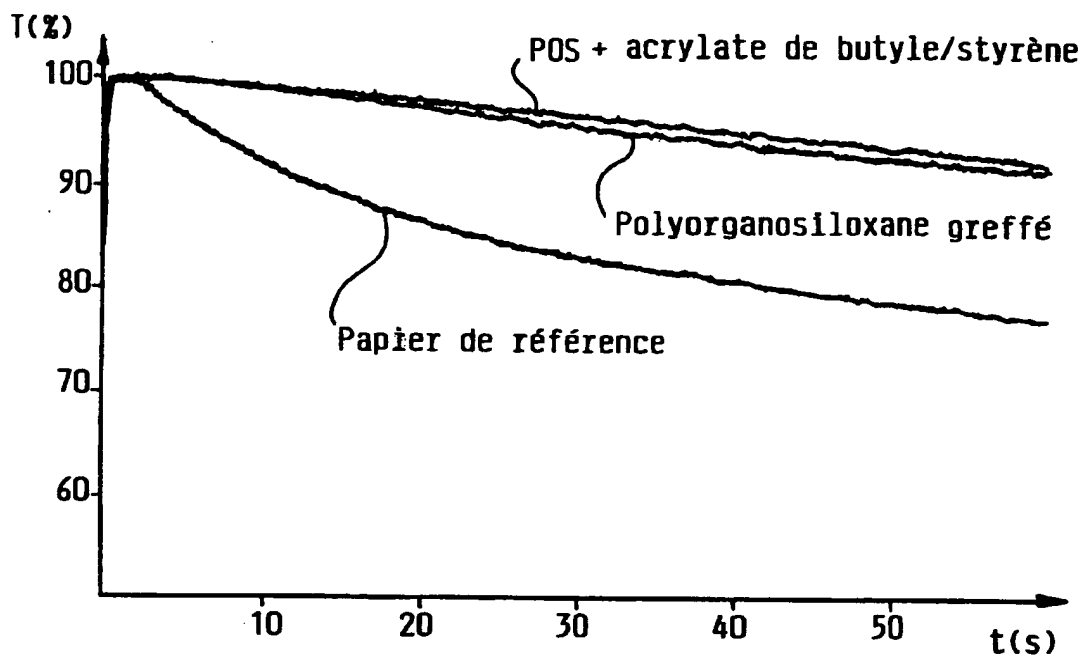


Fig. 3

Méthode thermogravimétrique: Evaluation de la perméabilité à la vapeur d'eau (évaporation de l'eau au travers du papier à 60°C)

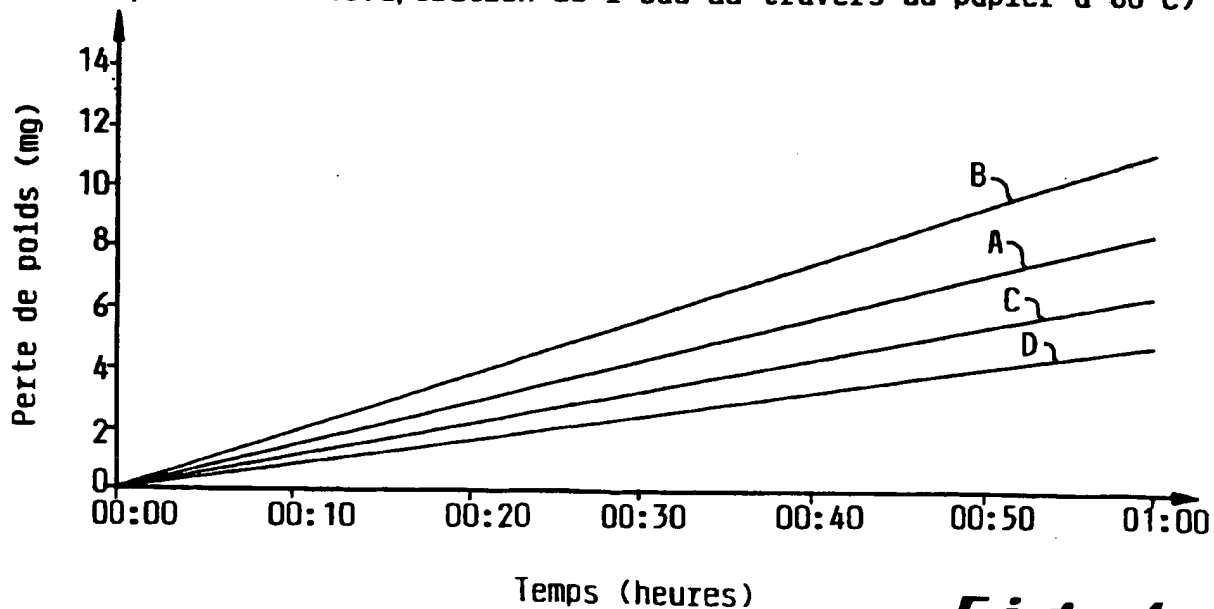
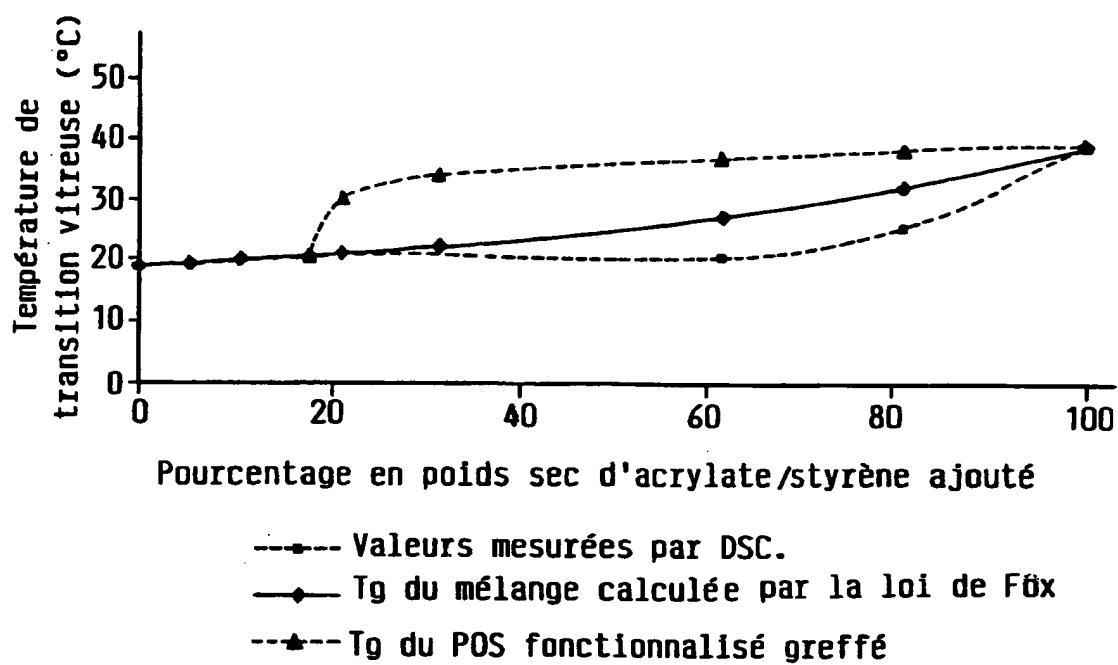


Fig. 4

**Fig. 5**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/BE 00/00083

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D21H21/16 D21H27/00 D21H19/32 D21H19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Section Ch, Week 199440 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1994-322399 XP002136528 & JP 06 248244 A (GOYO SHIKO KK), 6 September 1994 (1994-09-06) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-6, 19, 20
A	<p>US 5 108 782 A (REED W MICHAEL) 28 April 1992 (1992-04-28) column 4, line 4 - line 47 column 5, line 21 - column 6, line 63</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1, 10, 13, 19, 20
A	<p>EP 0 410 899 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 January 1991 (1991-01-30) abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p> <p style="text-align: center;">-/--</p>	1-16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 October 2000

Date of mailing of the international search report

07/11/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bernardo Noriega, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/BE 00/00083

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 199743 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1997-466514 XP002136529 & JP 09 217296 A (TOA GOSEI CHEM IND LTD), 19 August 1997 (1997-08-19) abstract ----- </p>	<p>1,2,7, 19,20</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/BE 00/00083

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 6248244	A	06-09-1994	NONE	
US 5108782	A	28-04-1992	US 5229212 A CA 2042685 A,C	20-07-1993 19-11-1991
EP 0410899	A	30-01-1991	FR 2649115 A AT 124432 T AU 627328 B AU 5789690 A BR 9003080 A CA 2016111 A,C DE 69020450 D DE 69020450 T DK 410899 T ES 2073553 T JP 2061828 C JP 3039359 A JP 7086170 B US 5721026 A US 5360851 A	04-01-1991 15-07-1995 20-08-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 03-08-1995 18-01-1996 30-10-1995 16-08-1995 10-06-1996 20-02-1991 20-09-1995 24-02-1998 01-11-1994
JP 9217296	A	19-08-1997	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande internationale No

PCT/BE 00/00083

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 D21H21/16 D21H27/00 D21H19/32 D21H19/20		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 D21H		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199440 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A81, AN 1994-322399 XP002136528 & JP 06 248244 A (GOYO SHIKO KK), 6 septembre 1994 (1994-09-06) abrégé	1-6, 19, 20
A	--- US 5 108 782 A (REED W MICHAEL) 28 avril 1992 (1992-04-28) colonne 4, ligne 4 - ligne 47 colonne 5, ligne 21 - colonne 6, ligne 63	1, 10, 13, 19, 20
A	--- EP 0 410 899 A (RHONE POULENC CHIMIE) 30 janvier 1991 (1991-01-30) abrégé	1-16
--- -/--		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe </div>		
* Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>"&" document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée <div style="text-align: center; font-weight: bold;">27 octobre 2000</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale <div style="text-align: center; font-weight: bold;">07/11/2000</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé <div style="text-align: center; font-weight: bold; font-size: 1.2em;">Bernardo Noriega, F</div>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

mande Internationale No

PCT/BE 00/00083

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p> DATABASE WPI Section Ch, Week 199743 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1997-466514 XP002136529 & JP 09 217296 A (TOA GOSEI CHEM IND LTD), 19 août 1997 (1997-08-19) abrégé ----- </p>	<p> 1,2,7, 19,20 </p>

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

mande internationale No

PCT/BE 00/00083

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
JP 6248244 A	06-09-1994	AUCUN	
US 5108782 A	28-04-1992	US 5229212 A CA 2042685 A, C	20-07-1993 19-11-1991
EP 0410899 A	30-01-1991	FR 2649115 A AT 124432 T AU 627328 B AU 5789690 A BR 9003080 A CA 2016111 A, C DE 69020450 D DE 69020450 T DK 410899 T ES 2073553 T JP 2061828 C JP 3039359 A JP 7086170 B US 5721026 A US 5360851 A	04-01-1991 15-07-1995 20-08-1992 03-01-1991 27-08-1991 29-12-1990 03-08-1995 18-01-1996 30-10-1995 16-08-1995 10-06-1996 20-02-1991 20-09-1995 24-02-1998 01-11-1994
JP 9217296 A	19-08-1997	AUCUN	